

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

日本国特許庁

14.09.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6335

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 9月24日

REC'D 06 NOV 2000

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第270474号

WIPO

PCT

出願人  
Applicant(s):

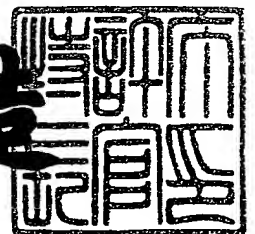
松下電器産業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3085409

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 2033811033  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 H01M 10/40  
 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
 会社内

【氏名】 中桐 康司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
 会社内

【氏名】 美藤 靖彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
 会社内

【氏名】 松田 宏夢

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】            要約書    1

【包括委任状番号】   9905716

【プルーフの要否】    要

---

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $(Li_xS)_n$  ( $0 < x \leq 2$ 、 $n$  は自然数) で表されるリチウム含有硫黄と、チオレート基を分子中に有する有機硫黄化合物の金属錯体とを含有する正極、合金または金属酸化物の少なくとも1種と、一般式  $Li_{3-y}M_yN$  ( $M$  は  $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、および  $Cu$  からなる群より選ばれた少なくとも一種の遷移元素、 $0.1 \leq y \leq 0.8$ ) で表されるリチウム含有複合窒化物とを含有する負極、およびリチウムイオン伝導性非水電解質を具備することを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】 正極が、さらに導電性高分子およびチオレート基を分子中に有する有機硫黄化合物の少なくとも一方を含有する請求項1記載のリチウム電池。

【請求項3】 前記合金が、 $Sn$  および  $Si$  の少なくとも一種と、周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、および14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種のとの固溶体または金属間化合物である請求項1または2記載のリチウム電池。

【請求項4】 前記金属酸化物が、 $SiO$ 、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $SrSnO_3$ 、および  $Li_2SnO_3$  からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1～3のいずれかに記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質を用いるリチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、移動体通信機器や携帯電子機器の開発にともなって、その電源としての需要は非常に大きくなっている。リチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度を得ることができる。特に、正極にコバルト酸リチウム、負極に炭素材

料を用いたいいわゆるリチウムイオン電池が、現在では携帯電子機器の電源として広範囲に用いられるに至っている。しかし、携帯電子機器の小型軽量化が進むにつれて、電池の高エネルギー密度化に対する要望もますます高まってきており、さらに高いエネルギー密度を有する新規電極材料の出現が望まれている。また、一方で、機器の駆動電圧の低下も進んでおり、2～2.5Vの電圧でも利用可能であるという状況にもなっている。

---

## 【0003】

このような背景のもとで、様々な取り組みが行われている。特に、正極、負極の活物質の高エネルギー密度化は、電池自体の高エネルギー密度化に直接的に結びつくために、正極、負極のそれぞれにおいて材料開発の取り組みが積極的に行われている。

正極材料としては、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、スピネルマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が知られており、これらは層状もしくはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を持っている。さらに、ポリアニオン系金属酸化物や有機硫黄系材料などの開発が進められている。

## 【0004】

一方、負極材料としては、炭素材料のさらなる高容量化や金属リチウム、合金材料、金属酸化物、そして、窒化物材料などの開発が進められている。

ただし、リチウム金属を負極材料として用いたリチウム二次電池は、エネルギー密度は高いが、充電時に負極にデンドライトが析出し、充放電を繰り返すことによりセパレータを突き破って正極側に達し、内部短絡を起こす恐れがあり、安全性に問題がある。また、析出したデンドライトは、その表面で電解液中の溶媒と反応して電子伝導性が低下し、電池の内部抵抗が高くなったり、孤立粒子が存在したりするようになり、これらが充放電効率を低下させる要因となっている。これらの理由で負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、安全性、および短いサイクルに問題がある。

## 【0005】

正極材料では、高容量および軽量の点で、有機硫黄系材料に期待が寄せられている。高エネルギー密度が期待できる有機材料として、米国特許第4,833,048号に有機ジスルフィドが提案されている。この化合物は、最も簡単には、 $M^{+}-S^{-}-R-S^{-}-M^{+}$ と表される（Rは脂肪族あるいは芳香族の有機基、Sは硫黄、 $M^{+}$ はプロトンあるいは金属カチオン）。この化合物は電解酸化によりS-S結合を介して互いに結合し、



のような形でポリマー化する。こうして生成したポリマーは電解還元により元のモノマーに戻る。カチオン（ $M^{+}$ ）を供給、捕捉する金属Mと有機ジスルフィド系化合物を組み合わせた金属-硫黄二次電池が前述の米国特許に提案されている。

これらの電池は、金属リチウム負極を使用しており、電池作動電圧は3～4 Vであり、エネルギー密度は150 Wh/kg以上となるので、通常の二次電池に匹敵あるいはそれ以上のエネルギー密度が期待できる。また、さらなる高エネルギー密度化のため硫黄の高容量性を生かして、単体硫黄そのものを正極に使用するという検討も行われ、米国特許第5,523,179号で提案されている。この電池は、金属リチウム負極を用いて作動電圧が2 Vであり、100～800 Wh/kgの高エネルギー密度が期待できるといわれている。

#### 【0006】

しかしながら、高容量化のために単体硫黄を正極に使用した場合には、単体硫黄の酸化還元反応は室温では遅く、大電流を取り出すことが困難である。また、金属リチウムを負極とした電池を構成した際、約2 Vの低い電池電圧しか得られない。このような電池を室温下で動作させると、酸化還元反応が遅く電極反応抵抗が高いので、2 V以下の低い動作電圧しか得られないという欠点がある。さらに、充放電サイクル特性が悪いという問題もあった。

近年、単体硫黄と有機硫黄化合物を混合して用いることにより、高容量と高電圧の可能性が高まっている（T. Sotomura and N. Oyama, Proc. 194th ECS meeting(1998, Boston)）。この系では、有機硫黄化合物の高電圧性と単体硫黄の高容量性を併せ持つもので、それぞれ単相の場合の欠点を補いながら、高性能性を

得ることができる。

この場合の電池系としては、硫黄系複合電極／金属リチウムの組み合わせで考えられており、放電反応により、もともとリチウムを含有していない硫黄系複合電極にリチウムが挿入されていくことになる。しかし、上記したような金属リチウム負極の欠点はまだ解決されておらず、このような状態での実用化は、まだまだ問題を抱えている。

#### 【0007】

また、単体硫黄との複合化に関しても、粉末硫黄で溶解状態の有機硫黄化合物に混合する方法では、硫黄同士の凝集や単離が起こってしまい、容量低下やサイクル劣化といった問題があった。

一方、負極の高容量材料としては、Si、Sn、Al等の合金材料やSiO、SnO、SnO<sub>2</sub>、SrSnO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>などの金属酸化物材料が知られている。これらの材料は、高容量であるが、初回のリチウム挿入量に対してリチウム脱離量が少なくなるという問題がある。また、サイクルを繰り返していくとリチウムが負極内部にどんどん蓄積されてしまい、容量低下や短寿命性を示すという問題もあった。

また、一方で、負極の高容量材料としては、リチウム含有複合窒化物が期待されている。従来、リチウムの窒化物としては、固体電解質である窒化リチウム(Li<sub>3</sub>N)がよく研究されてきた。この窒化リチウムは、イオン伝導性はあるが電子伝導性がないため、活物質ではなく電解質として考えられてきた。ところが、最近、Li<sub>3</sub>Nに他の金属成分を添加して電子伝導性を付与した、いわゆるリチウム含有複合窒化物が電極活物質として働くことがわかってきた。この種の材料に関しては、古くはV.W.Sachsze, et al., Z. Anorg. Chem. (1949) p278(以後引例1)やT.Asai, et al., Mat. Res. Bull. vol.16 (1984) p1377に報告されているが、電池用活物質材料としての検討は始まったばかりである。

この種の材料の電池用活物質に関する報告としては、Li<sub>3</sub>NにFeを添加したLi<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub>(M, Nishijima, et al., J. Solid State Chem., vol.113, (1994)p205(以後引例2))、Li<sub>3</sub>NにMnを添加したLi<sub>7</sub>MnN<sub>4</sub>(M. Nishijima, et al., J. Electrochem. Soc. Vol. 141. (1994)p2966. (以後引例3))、Li<sub>3</sub>Nに



Coを添加した  $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$  (M. Nishijima, et al., Solid State Ionics vol. 83(1996)p107 (以後引例4)、同じく T. Shoudai, et al., Solid State Ionics vol. 86~88, p785(1996)) などがある。また、この種の材料を電極材料とした提案は、特開平 7-78609 号公報、特開平 7-320720 号公報、特開平 9-22697 号公報などが知られている。

## 【0008】

リチウム含有複合窒化物は、一般式  $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{N}$  (M はリチウム以外の金属成分、 $\alpha$  は充放電に伴って変化する Li の量で変数であり、 $\beta$  は M の置換量で定数である。) で表すことができる。例えば、ニトリドコバルト酸リチウムは、窒化リチウム粉末と金属コバルト粉末を所定量混合し、窒素雰囲気下 700℃ で加熱して得られる化合物であり、 $\text{Li}_3\text{N}$  のリチウムの一部がコバルトと置換した形となり、合成生成物は  $\alpha = 3 - \beta$  で  $\text{Li}_{3-\beta}\text{Co}_\beta\text{N}$  の形の不定比化合物となる。この場合、 $\beta$  は 3 以下の正の実数である。

ニトリド鉄酸リチウムなどでは、窒化リチウム粉末と金属鉄を所定量混合し、窒素気流中 900℃ で加熱することによって得られる  $\text{Li}_3\text{FeN}_2$  で表される定比化合物となる。これら得られるリチウム含有複合窒化物中の元素の化学量論比は、リチウムと金属の混合比、結晶構造などにより変化する。上記以外のリチウム含有複合窒化物としては、 $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$  (引例1)、 $\text{Li}_3\text{BN}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{SiN}_3$ 、 $\text{LiSi}_2\text{N}$ 、 $\text{LiMgN}$  (H. Yamane et al., J. Power Sources, 20(1987)311)、 $\text{Li}_6\text{WN}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{MoN}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{CrN}_4$  (A. Gudat et al., Z. Naturforsch, B45(1990)111)、 $\text{Li}_3\text{Sr}_3\text{Ni}_4\text{N}_4$  (A. Gudat et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 597(1991)61)、 $\text{Li}_4\text{FeN}_2$  (P. Hoehn et al., Angew. Chem. Int. Ed Engl., 30(1991)61)、 $\text{Ba}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x)$ 、 $\text{Ni}_2\text{N}_2$  (A. Gudat et al., Z. Anorg. Chem., 597(1992)8) などに報告されている。

## 【0009】

上述の合成されたリチウム含有複合窒化物は、何れの場合も窒素 1 原子を含む一般式  $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{N}$ 、例えば、 $\text{Li}_4\text{FeN}_2$  であれば  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{N}$  で表せる。これらのなかで、 $\alpha$  が 3 を超えるものはない。これは、この化合物中の窒素が 3 価のアニオンとして働き、それに対応するカチオンであるリチウム又はリチウム

以外の金属元素の価数の和が3価を超えることがないためである。唯一、 $\alpha = 3$  はリチウム以外の金属を含まない  $\text{Li}_3\text{N}$  でのみ実現するが、本発明によるリチウム含有複合窒化物では必ず  $3 < \alpha$  が成立する。さらに、引例2～4に記載のリチウム含有複合窒化物のリチウム電池用負極活物質への応用研究においても、通常、合成されたりチウム含有複合窒化物からリチウムイオンを放出する方向で充放電を開始している。すなわち、この電池の作動中においては、合成された時点

---

のリチウム含有量が最大であり、この状態からリチウムを放出し、再びリチウムを吸蔵することにより充放電が繰り返される。この場合、充放電におけるリチウム含有複合窒化物の作動電極電位は、リチウム基準で0～1.5Vの間で生じる。

#### 【0010】

引例2～4を含む従来構成では、電池の作動中のいかなる場合にも、リチウム含有複合窒化物のリチウム含有量を示す $\alpha$ は $\alpha < 3$ がその充放電動作領域であった。つまり、合成時の状態からさらにリチウムを吸蔵（充電）する方向、すなわち、リチウム含有量の $\alpha$ 値が増加する方向では、3価のアニオンである窒素とのイオン価バランスが崩れる $3 < \alpha$ の領域に入り、通常リチウムの基準電極電位より卑な領域を使うことになり、リチウムの析出反応が起こり可逆性が損なわれると考えられるからである。つまり、このリチウム含有複合窒化物では、黒鉛材料や上述した合金や金属酸化物とは違って、リチウム脱離から始まる電池となることがわかる。そのため、 $\text{LiCoO}_2$ 等の正極と組み合わせる場合には、事前のリチウム脱離処理等の前処理が必要となるという問題が存在している。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高容量性材料が抱える上記の問題を解決し、サイクル特性が良好で、長寿命性の高エネルギー密度リチウム電池を提供することを目的とする。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム電池は、一般式  $(\text{Li}_x\text{S})_n$  ( $0 < x \leq 2$ 、 $n$  は自然数) で表されるリチウム含有硫黄と、チオレート基を分子中に有する有機硫黄化合物の

金属錯体とを含有する複合電極組成物からなる正極、合金または金属酸化物の少なくとも1種と、一般式  $Li_{3-y}M_yN$  (MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、およびCuからなる群より選ばれた少なくとも1種の遷移元素を表し、 $y$ は0.1  $\leq y \leq$  0.8の範囲で示される実数を表す) で表されるリチウム含有複合窒化物とを含有する混合電極組成物からなる負極、およびリチウムイオン伝導性非水電解質を具備する。

## 【0013】

正極の複合電極組成物は、さらに導電性高分子およびチオレート基を分子中に有する有機硫黄化合物の少なくとも一方を含有することが好ましい。

導電性高分子は、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ポリチオフェン、およびポリアセチレンからなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

金属錯体を構成する金属は、Cu、Ag、Au、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、Cr、MnおよびFeからなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

前記合金は、構成元素として少なくともSnまたはSiを含み、それ以外の構成元素は周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、および14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、当該少なくとも一種の元素はSnまたはSiと固溶体または金属間化合物を形成していることが好ましい。

前記金属酸化物は、SiO、SnO、SnO<sub>2</sub>、SrSnO<sub>3</sub>、およびLi<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

本発明によるリチウム電池は、上記のように、硫化リチウムを含む硫黄系複合電極組成物を正極活物質とし、合金または金属酸化物と、リチウム含有複合窒化物との混合電極組成物を負極活物質とし、非水電解質を具備するものである。非水電解質は、液体でも良いし、ポリマー電解質および／またはゲル電解質を用いても良い。

まず、本発明のリチウム電池における正極について述べる。

正極の硫黄系複合電極組成物は、一般式  $(Li_xS)_n$  で示されるリチウム含有硫黄と、チオレート基を分子中に有する有機硫黄化合物の金属錯体とを含有する。この正極は、硫化リチウムまたはリチウム含有硫黄および有機硫黄化合物の金属錯体（以下M-S Sで表す）を含むことから、有機硫黄化合物（以下S Sで表す）とポリアニリン（以下P A nで表す）のみからなる複合電極に較べて大きな容量が得られる。単体硫黄は、重量当たり  $1675 \text{ Ah/kg}$  の大きな理論容量を有しているが、室温下では酸化還元反応の可逆性に乏しく、利用率も20%以下と低い。しかし、M-S S、さらにS SおよびP A nと複合化して用いると、80%以上の高い利用率で、しかも高い可逆性が得られる。また、単体硫黄だけでは、金属リチウムに対する電位は、2Vであるが、M-S S、さらにS SおよびP A nと組み合わせることにより、3V以上の高い電位となる。さらに、M-S SおよびS Sの（ポリ）チオレートアニオン、単体硫黄の（ポリ）チオレートアニオンがP A nにドーピングし、導電体を形成する。このため、本発明の複合電極内にあるのは、電子の伝達経路が分子レベルで形成され、酸化還元反応をスムーズに進行することが可能である。

#### 【0015】

複合電極の構成成分の一つであるM-S Sは、自らが活物質として作用するのみならず、S SおよびS SとP A nの複合体が電解質に溶解し正極から散逸するのを防止する作用がある。このため、優れた充放電サイクル寿命を得ることができる。さらに、本発明の複合電極は、S SとP A nのみの複合電極に較べ、より平坦な電圧を与える。

M-S SのMとしては、Cu、Ag、Au、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、Cr、Mn、Feなどのイオン価数変化の起こる金属を用いることが望ましい。この金属イオンの価数変化が起こることにより、モノマー化、ポリマー化の酸化還元のみならず、金属イオンの価数変化も酸化還元反応に含まれ、充放電容量の増加に寄与する。特に、好適にはCuが用いられる。M-S SのS Sとしては、一般式  $(R(S)_y)_n$  で表される化合物を用いることができる。Rは脂肪族基または芳香族基、Sは硫黄、yは1以上の整数、nは2以上の整数である。

$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ で表されるジチオグリコール、 $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}(\text{SH})_2$ で表される2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_3$ で表されるs-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_3$ で表される7-メチル-2, 6, 8-トリメルカプトプリン、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2$ で表される4, 5-ジアミノ-2, 6-ジメルカプトピリミジン等が用いられる。何れも市販品をそのまま用いることができる。また、これらのSSを、ヨウ素、フェリシアン化カリウム、過酸化水素等の酸化剤を用いて化学重合法により、または電解酸化法により重合したSSのダイマー、テトラマーを含む重合物を用いることができる。さらに、SSとしては、 $(\text{CS}_x)_n$  ( $x=0.5\sim 2$ 、 $n=2$ 以上の数)で表されるポリカーボンジスルフィドを用いることもできる。

# 【0016】

上記したMを含む金属塩とSSを用いて、M-SSを形成することができる。金属錯体を形成する塩としては、次のようなものを用いることができる。銅塩の場合は、塩化第二銅、N, N-ジエチルカルバミン酸銅 ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSS}$ ) $_2\text{Cu}$ ) 等の2価の銅塩、さらに塩化第二銅などを $\text{SO}_2$ で還元した1価の銅塩などを用いることができる。また、銀塩の場合は、硝酸銀、N, N-ジエチルカルバミン酸銀 ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSAg}$ )、トリフルオロメタンスルホン酸銀 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ )、四フッ化硼酸銀 ( $\text{AgBF}_4$ ) 等の1価の銀塩などを用いることができる。その他の金属塩に関しても同様の物質を用いることができる。SSと金属塩から錯体を形成するには、後述する実施例に示したようなSS化合物のエタノール溶液、金属塩のエタノール溶液を混合する方法があるが、その他の方法を用いてもよい。各種金属錯体を混合しても良いし、2種以上の金属塩で形成される金属錯体を用いても良い。SSと銅塩と銀塩とで形成される錯体を例示すると、SSが2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールの場合は、 $\text{CuAg}(\text{C}_2\text{HN}_2\text{S}_3)_4$ 、ジチオグリコールの場合は、 $\text{CuAg}(\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2)_4$ 、s-トリアジン-2, 4, 6-トリチオールの場合は、 $\text{Cu}_3\text{Ag}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_4$ 、7-メチル-2, 6, 8-トリメルカプトプリンの場合は、 $\text{CuAg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{S}_3)_4$ 、さらに4, 5-ジアミノ-2, 6-ジメルカプトピリミジンの場合は、 $\text{CuAg}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{S}_2)_4$ などが挙げられる。また、金属錯体

をリチウム化処理してチオレート基を持つ金属錯体を用いてもよい。リチウム化処理としては、ブチルリチウムやフェニルリチウム等の  $R \cdot Li$  ( $R$  は脂肪族基または芳香族基) 溶液中での化学的処理や、電気化学的なりチウム挿入処理等を用いることができる。

#### 【0017】

硫化リチウムとしては、 $Li_2S$ 、 $Li_2S_2$ 、 $Li_2S_4$ 、 $Li_2S_5$ 、 $Li_2S_6$ 、 $Li_2S_8$ 、 $Li_2S_{12}$  等があり、硫酸リチウムの還元、硫化水素リチウムの酸化、硫黄の化成処理といった方法で得ることができる。この中で、固体状態で安定して得られている物質として  $Li_2S$  および  $Li_2S_2$  が知られている。その他は液中イオンが存在するポリスルフィド溶液として知られている。また、上記のような化学量論的定比でなく、鎖状硫黄にリチウムを含有するような不定比状態で存在するリチウム含有硫黄 ( $(SLi_z)_m$ ;  $0 < z < 2$ 、 $m$  は 2 以上の数) を用いることもできる。これらの物質を単独で用いても良いし、混合状態で用いてもよい。硫化リチウムおよびリチウム含有硫黄の場合に、出発時点からの硫化リチウムおよびリチウム含有硫黄の使用でも良いし、単体硫黄で  $M-S-S$  と混合した後リチウム化処理を行う方法等を用いてもよい。

いずれにしても硫化リチウムまたはリチウム含有硫黄を出発物質として用いることで、単体硫黄を混合するだけで電極とする場合に比較して、単体硫黄同士の凝集や単体硫黄の単離による容量の低下やサイクル特性の低下を防ぐことができる。

#### 【0018】

導電性高分子としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ポリチオフェン、ポリアセチレン等を用いることができ、単体もしくは混合物で用いても良いが、好適には以下に示す溶解性のポリアニリンが望ましい。ポリアニリンは、アニリンまたはその誘導体を化学重合法または電解重合法により重合して得られるものが用いられる。特に、脱ドーブ状態の還元性ポリアニリンは、有機ジスルフィドモノマーを有効に捕捉するので好ましい。ポリアニリンの還元度 (RDI) は、ポリアニリンを  $N$ -メチル-2-ピロリドンに微量溶解した溶液の電子吸収スペクトル比で示される。すなわち、640 nm 付近の長波長側に現れるキ

ノンジイミン構造に起因する吸収ピークの強度 ( $I_{640}$ ) と 340 nm 付近の短波長側に現れるパラ置換ベンゼン構造に起因する吸収ピークの強度 ( $I_{340}$ ) との比 ( $RDI = I_{640} / I_{340}$ ) で表すことができる。RDI が 0.5 以下のポリアニリンが好適に用いられる。ポリアニリンの脱ドーブの程度は、伝導度により表される。伝導度が、 $10^{-5} \text{ S/cm}$  以下のポリアニリンが好適に用いられる。

M-SS と硫化リチウムの割合は、M-SS の 1 重量部に対し、0.1~10 重量部、好ましくは、0.5 から 5 重量部を用いる。SS および / またはポリアニリンの合計割合は、M-SS の 1 重量部に対し、0.01~10 重量部が好ましい。SS およびポリアニリンを混合した場合のそれぞれの割合は、SS の 1 重量部に対し、ポリアニリンが 0.01~10 重量部が好ましい。

#### 【0019】

本発明の複合電極には、金属カチオン  $M^+$  を含有する電解質を添加してもよい。このような電解質としては、有機ジスルフィドモノマーの拡散移動がしにくい固体状または半固体状の高分子電解質が好ましい。ポリエチレンオキシサイドに  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  等のリチウム塩を溶解したポリマー固体電解質、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の非水溶媒中に  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  等のリチウム塩を溶解した電解液をポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシサイドのような高分子でゲル化した半固体状の高分子電解質が有効に用いられる。

さらに、本発明の複合電極には、製膜性を高めかつ高い膜強度を得る目的で、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピリジン、ポリ弗化ビニリデン等の有機高分子バインダーを添加してもよい。また、導電性をさらに高める目的で導電剤を添加してもよい。このような導電剤には、黒鉛粉末、アセチレンブラック粉末、黒鉛繊維等の炭素粉末または繊維がある。

#### 【0020】

次に、本発明のリチウム電池における負極について述べる。

まず、負極に用いる合金は、構成元素として Sn または Si を少なくとも含み、それ以外の構成元素は周期表の 2 族元素、遷移元素、12 族、13 族元素、お

よび 14 族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、当該少なくとも一種の元素は Sn または Si と固溶体または金属間化合物を形成している。この合金の製造方法としては、真空溶解炉中で冶金的に合成した後に粉砕する方法、メカニカルアロイングなどの合金化方法、ロール急冷法やガスアトマイズ法などの熱力学的に非平衡な状態を経由する方法があり、いずれの方法を用いてもよい。

負極に用いる金属酸化物としては、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SrSnO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ などが代表的にあげられる。これらの材料は、市販のものを用いてもよいが、純度を高めたりするために合成しても良い。合成方法としては、空気中での加熱処理による酸化反応、水酸化物等の溶液からの共沈法等の方法があるが、いずれの方法を用いても良い。

#### 【0021】

負極に用いるリチウム含有複合窒化物は、一般式  $\text{Li}_{3-y}\text{M}_y\text{N}$  (M は Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、および Cu からなる群より選ばれた少なくとも一種の遷移元素、 $0.1 \leq y \leq 0.8$ ) で表されるものである。

リチウム含有複合窒化物の合成法としては、まず、出発物質として窒化リチウム ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) の粉末と置換種の遷移金属の金属粉末を所定量混合し、高純度の窒素雰囲気中で焼成する方法が用いられる。例えば、 $\text{Li}_{3-y}\text{M}_y\text{N}$  における M が Co で、 $y = 0.4$  の場合には、Li と Co の原子比が 2.6 : 0.4 となるように  $\text{Li}_3\text{N}$  粉末と Co 粉末を混合し、十分に混合した後にこれを坩堝に入れ、高純度 (99.9% 以上) の窒素雰囲気中において 700℃ で 8 時間焼成することによって合成される。この活物質は、基本的には  $\text{Li}_3\text{N}$  をベースとして Li の一部を Co で置換するので、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  の形で合成される。なお、 $\text{Li}_3\text{N}$  と Co 粉末は市販の試薬を用いても良いが、特に Co 粉末は粒径の細かいものが好まれる。焼成後、窒素雰囲気中で焼結して塊となった材料を乳鉢を用いて十分に粉砕して活物質粉末とする。

#### 【0022】

また、出発原料として Li-M 系合金を準備して窒素雰囲気中で熱処理を行い



、窒化させる方法もある。この場合にもやはり、 $\text{Li}/\text{M}$ 比を  $2.6/0.4$  とすることにより、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  の生成物を得ることができる。そして、先ほどと同様に、焼成後に窒素雰囲気中で焼結して塊となった材料を乳鉢を用いて十分に粉砕して活物質粉末とする。

ここでは  $\text{Co}$  を用いた例を示したが、 $\text{M}$  として他の遷移金属種を用いた場合も同様の方法で合成することが可能である。また、焼成から粉砕に至る工程は、この活物質が水との反応性が高く、かつ酸化されやすい性質であるために、できる限り十分に乾燥した窒素雰囲気などの不活性雰囲気中で実施されることが望ましい。

### 【0023】

本発明の負極において、合金や金属酸化物などのもともとリチウムを含有していない材料とリチウム含有複合窒化物などのもともとリチウムを含有している材料を混合して用いることにより、負極内でのリチウム量の適正化を行うことができる。つまり、リチウム含有複合窒化物から脱離したリチウムは、そのまま正極へ挿入されるのではなく、すぐ近傍の合金や金属酸化物内に取り込まれるのである。そのために、それぞれの材料で課題となっていたリチウム量の調節といった問題が解決されることになる。

特に、容量の問題や電圧の問題においても硫化リチウムを含有する硫黄系有機化合物正極と組み合わせることにより、それぞれの材料における課題を解決し、サイクル特性がよく高エネルギー密度のリチウム電池を得ることができる。

### 【0024】

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 《実施例1》

まず、正極活物質を作製した。

最初に、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール（以下  $\text{DMcT}$  で表す）粉末を  $n$ -ブチルリチウムの  $n$ -ヘキサン溶液（ $1.53 \text{ mol/L}$ ）中に30分浸してリチウム化処理を行った。その後  $n$ -ヘキサンでよく洗浄した。

このようにして、 $-S-H$ 基を $-S-Li$ 基とした $C_2Li_2N_2S_3$ （以下、 $L-DMcT$ で表す）を得た。

続いて、ポリアニリン（日東電工（株）製；商品名アニリド、以下 $PAn$ で表す）をアルカリ溶液中で脱ドーブした後、ヒドラジンで還元して、脱ドーブ還元状態の $PAn$ を得た。この脱ドーブ還元状態の $PAn$ は、伝導度が $10^{-8}S/cm$ 、 $RDI$ 値が0.26であった。そして、 $N$ -メチルピロリドン（以下 $NMP$ で表す）10gに $L-DMcT$ 1.8gを溶解した後、先ほど作製した脱ドーブ還元状態の $PAn$ 粉末1.0gを添加して、青緑色の粘ちような $L-DMcT-PAn-NMP$ 溶液Aを得た。次に、二価の無水塩化銅（ $CuCl_2$ ）0.35gを $NMP$ 5gに溶解して溶液Bを作製した。また、1gの硫化リチウム $Li_2S$ と0.7gの硫黄 $S$ を $NMP$ 5gに溶解して、ポリスルフィド溶液Cを作製した。これらの溶液A、B、およびCを混合して、粘ちようなインクを得た。このインクをチタン箔上に塗布し、 $80^{\circ}C$ で2時間の真空乾燥を行って正極を準備した。

#### 【0025】

次に、負極活物質を作製した。

まず、 $Fe_2Sn$ の合成を行った。 $Fe$ 粉と $Sn$ 粉を $Fe/Sn$ のモル比が2/1となるように混合し、ステンレス鋼製のボールミルを用いてメカニカルアロイングを行った。1週間メカニカルアロイングを行うことにより、X線回折では $Sn$ 単体のピークは消滅し、ブロードな $Fe$ のピークがシフトして $Sn$ が $Fe$ に固溶したような状態となった。

続いて、 $Li_{2.6}Co_{0.4}N$ の合成を行った。 $Li/Co$ のモル比を2.6/0.4としたリチウムコバルト合金を銅製の容器に入れ窒素雰囲気中、 $300^{\circ}C$ で24時間保持し、窒素と反応させた。反応後、得られた黒灰色の化合物を粉碎し、リチウムコバルト複合窒化物粉末を得た。合成試料について、 $CuK\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、窒化リチウム（ $Li_3N$ ）と同じ六方晶に基づく回折パターンが現れており、 $Co$ が窒化リチウムに固溶した状態の単一相となっていることが確認された。

このように作製した活物質粉末の $Fe_2Sn$ と $Li_{2.6}Co_{0.4}N$ を重量比で1

: 1 に混合した。そして、この混合活物質粉末 100 重量部に対して導電剤としての黒鉛粉末を 25 重量部、および結着剤としてのテトラフルオロエチレン粉末を 5 重量部加え、十分に混練した後にローラーで圧延してフィルム状に加工した。

【0026】

### 《実施例 2》

正極は、実施例 1 と同様に準備した。

負極活物質の  $\text{SiO}$  は、市販の試薬を粉砕して粉末にしたものを使用した。真空中で  $250^\circ\text{C}$ 、5 時間の乾燥処理を行ってから使用した。

この粉末  $\text{SiO}$  と実施例 1 と同様に作製した  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  粉末を重量比で 1 : 1 に混合した。そして、この混合活物質粉末 100 重量部に対して、導電剤としての黒鉛粉末を 25 重量部、および結着剤としてのテトラフルオロエチレン粉末を 5 重量部加え、十分に混練した後にローラーで圧延してフィルム状に加工した。

【0027】

### 《実施例 3》

正極は、実施例 1 と同様に準備した。

負極は、実施例 1 および実施例 2 と同様にして、 $\text{Fe}_2\text{Sn}$  粉末、 $\text{SiO}$  粉末および  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  粉末を準備した。そして、 $\text{Fe}_2\text{Sn} : \text{SiO} : \text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  を重量比で、1 : 1 : 2 となるように混合した。そして、この混合活物質粉末 100 重量部に対して、導電剤としての黒鉛粉末を 25 重量部、および結着剤としてのテトラフルオロエチレン粉末を 5 重量部加え、十分に混練した後にローラーで圧延してフィルム状に加工した。

【0028】

### 《比較例 1》

比較例 1 として、 $\text{Li} / \text{S} + (\text{DMcT} - \text{Cu}) + \text{PAn}$  電池の準備をした。

まず、正極を準備した。

ポリアニリン（日東電工（株）製；商品名アニリード、以下  $\text{PAn}$  で表す）をアルカリ溶液中で脱ドーブした後、ヒドラジンで還元して、脱ドーブ還元状態の

PAnを得た。この脱ドーブ還元状態のPAnは、伝導度が $10^{-8} \text{ S/cm}$ 、RDI値が0.26であった。NMP 10 gにDMcT 1.5 gを溶解して溶液Dを作製した。この溶液Dに、先に作製した脱ドーブ還元状態のPAn粉末1.0 gを添加して、青緑色の粘ちようなDMcT-PAn-NMP溶液を得た。次に、二価の無水塩化銅( $\text{CuCl}_2$ ) 0.35 gと単体硫黄1.0 g、さらにNMP 5 gを先に作製したDMcT-PAn-NMP溶液に加えて粘ちようなインクを得た。チタン箔集電体上にこのインクを塗布し、真空中 $80^\circ\text{C}$ で2時間乾燥した。

負極は、金属リチウムをそのまま用いた。

#### 【0029】

##### 《比較例2》

比較例2として、 $\text{Fe}_2\text{Sn}/\text{LiCoO}_2$ 電池の準備をした。

まず、正極材料として、通常に用いている $\text{LiCoO}_2$ の活物質粉末90重量部、導電剤のアセチレンブラック5重量部、および結着剤のテトラフルオロエチレン粉末5重量部の混合物を準備した。

次に、負極材料として、実施例1で準備したのと同様の $\text{Fe}_2\text{Sn}$ 粉末と結着剤とカルボキシルメチルセルロースを100:3:2の重量比で混合したものを準備した。

#### 【0030】

##### 《比較例3》

比較例3として、 $\text{SiO}/\text{LiCoO}_2$ の電池の準備をした。

まず、比較例1と同様にして作製した $\text{LiCoO}_2$ 正極を準備した。

次に、脱水したアセトニトリル中に所定量のヨウ素を加えて溶液Eとした。この溶液Eに、実施例2で得られたリチウム含有複合窒化物を加え攪拌、濾過を行った。 $\text{LiI}$ として $\text{Li}$ が脱離された粉末が濾過後に得られた。

#### 【0031】

##### 《比較例4》

比較例4として、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}/\text{V}_2\text{O}_5$ の電池の準備をした。

まず、市販の $\text{V}_2\text{O}_5$ を真空中 $200^\circ\text{C}$ で5時間熱処理を行った。続いて、 $\text{V}_2$

O<sub>5</sub>の活物質粉末90重量部、導電剤のアセチレンブラック5重量部、および結着剤のテトラフルオロエチレン粉末5重量部の混合物で正極を準備した。

次に、実施例1で準備したLi<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>Nを負極材料として使用した。

#### 【0032】

以上の実施例1～3、および比較例1～4で得た各正・負極、およびゲル電解質を用いて、5×8cm角の電池を構成した。ゲル電解質の厚みは、0.3mmとした。ゲル電解質は、LiBF<sub>4</sub>を1M溶解した容積比1：1で混合したプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶液20.7gをポリアクリロニトリル3.0gでゲル化して得たものである。正極、ゲル電解質、負極を重ねて、リードを取り出しアルミラミネート樹脂フィルムで真空包装して電池を構成した。

これらの電池を、20℃において、1mAの一定電流で、繰り返し充放電させた。各充放電サイクルでの放電容量（単位：mAh）を測定した。その結果を表1に示す。平均電圧と初回放電容量、そして、初回放電容量と100サイクル後の放電容量との比を容量維持率として示す。

#### 【0033】

【表 1】

	負極	正極	平均 電池 電圧 (V)	初回放 電容量	容量 維持率 (1st/ 100th)
				m A h	%
実施例 1	$\text{Fe}_2\text{Sn}$ + $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$	(Li-S) + (Li-DMcT-Cu) + PAn	2.6	1470	97
実施例 2	$\text{SiO}$ + $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$	(Li-S) + (Li-DMcT-Cu) + PAn	2.6	1630	95
実施例 3	$\text{Fe}_2\text{Sn} + \text{SiO}$ + $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$	(Li-S) + (Li-DMcT-Cu) + PAn	2.6	1750	96
比較例 1	Li	S + (DMcT-Cu) + PAn	3.2	1960	5
比較例 2	$\text{Fe}_2\text{Sn}$	$\text{LiCoO}_2$	3.4	700	30
比較例 3	$\text{SiO}$	$\text{LiCoO}_2$	3.4	1000	15
比較例 4	$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$	$\text{V}_2\text{O}_5$	2.6	600	50

## 【0034】

以上より、本発明に従う実施例の電極を用いた電池では、比較例の電極を用いた電池に較べ、放電容量が大きく、容量維持率も大きいことがわかる。すなわち、サイクル特性が良く、高エネルギー密度電池が得られていることがわかる。

## 【0035】

上記の実施例においては、リチウム含有金属錯体としてDMcTを出発原料とした物質を用いたが、その他の有機硫黄化合物を用いることもできる。また、リチウム化処理にはブチルリチウムを用いたが、他の薬品を用いたり、他の手法での処理を行っても同様の効果が得られる。

また、正極の複合組成物の調製にはNMPを用いたが、その他に、ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン等を用いることもできる。

電極集電体として、実施例ではチタン箔を用いたが、アルミニウム、銅、ステンレス鋼等の金属箔、ポリアニリンやポリピロール等の導電性高分子膜フィルム、または導電性高分子膜フィルムを塗着または被覆した金属箔やカーボンシートを用いることもできる。

また、実施例の負極活物質においては、Coを用いたりリチウム含有複合窒化物を準備したが、その他の遷移金属、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、およびCuなどを用いることもできる。また、Coを含んだこれらの群より選ばれた2種の遷移元素を用いてもよい。

【0036】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、従来のリチウム電池にくらべてサイクル特性が高く、高エネルギー密度を有するリチウム電池が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウム脱離処理等の前処理が必要であるといった高容量性材料が抱える問題を解決し、サイクル特性が良好で、長寿命性の高エネルギー密度リチウム電池を提供する。

【解決手段】 一般式  $(Li_xS)_n$  で示されるリチウム含有硫黄と、チオレート基を分子中に有する有機硫黄化合物の金属錯体とを含む正極、合金または金属酸化物の少なくとも1種と、一般式  $Li_{3-y}M_yN$  (MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、およびCuからなる群より選ばれた少なくとも1種の遷移元素、 $0.1 \leq y \leq 0.8$ ) で表されるリチウム含有複合窒化物とを含む負極、およびリチウムイオン伝導性非水電解質を具備するリチウム電池。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第270474号
受付番号	59900929262
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 9月28日

---

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 9月24日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005821]

---

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社